

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36647

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P E		C 0 8 L 67/02	L P E
C 0 8 K 3/32			C 0 8 K 3/32	
3/38	K J S		3/38	K J S
3/40			3/40	
5/02	K J T		5/02	K J T

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-193448

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月23日

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 原科 初彦

静岡県富士市宮下324

(72) 発明者 山田 竜也

静岡県庵原郡富士川町中之郷2674-12

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熔融熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリエステル樹脂1~99重量部と (B) ポリカーボネート樹脂1~99重量部との合計 100重量部に対し、(C) ホウ素化合物 0.001~10重量部と (D) リン化合物 0.001~10重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリエステル樹脂1～99重量部と
(B) ポリカーボネート樹脂1～99重量部との合計 100重量部に対し
(C) ホウ素化合物 0.001～10重量部
(D) リン化合物 0.001～10重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

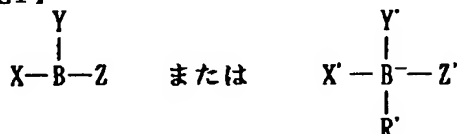
【請求項2】(A) ポリエステル樹脂が、半芳香族ポリエステルである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】(A) ポリエステル樹脂が、ポリブチレンテレフタレートである請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】(A) ポリエステル樹脂が、イソフタル酸変性ポリブチレンテレフタレートである請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】(C) ホウ素化合物が下記一般式 (I) または (II) で示されるホウ素化合物、またはそれらの縮合体あるいは塩の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1～4の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【化1】

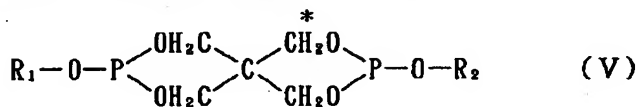


(I)

(II)

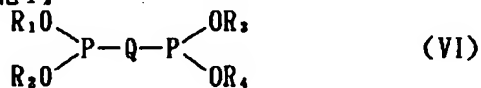
(但し、式 (I) および (II) 中、X、Y、Z および R'、X'、Y'、Z' は、-OR または1価の有機基である。ここでR は、H または1価の有機基である。X、Y、Z あるいはR'、X'、Y'、Z' のうちの各々が同一であっても相異なってもよい、またこれらの2つ以上が連結して環を形成していてもよい。)

【請求項6】(C) ホウ素化合物がオルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、酸化ホウ素、ホウ酸塩、ホウ酸エステル、フェニルホウ酸、またはボロキシンの中から選ばれた少なくとも1種である請求項1～5の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。



(但し、式中R₁、R₂は、H または1価の有機基であり、各々が同一であっても相異なってもよい。)

【化4】



(但し、式中R₁、R₂、R₃、R₄は、H または1価の有機基から選ばれる基であり、各々が同一であっても相異なってもよい。また、Q は2価の有機基である。)

【請求項13】更に、無機充填剤を配合した請求項1～※50

*【請求項7】(D) リン化合物が下記一般式 (III) または (IV) で示されるリン化合物、またはそれらの縮合体あるいは塩の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1～6の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【化2】



(III)

(IV)

(但し、式 (III) および (IV) 中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ は、H、-OR または1価の有機基である。ここでR は、H または1価の有機基である。また、R₁、R₂、R₃ あるいはR₄、R₅、R₆ のうちの各々が同一であっても相異なってもよい、またこれらの2つ以上が連結して環を形成していてもよい。)

【請求項8】(D) リン化合物が、リン酸、亜リン酸、またはそれらの縮合体の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1～7の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】(D) リン化合物が、リン酸、亜リン酸、またはそれらの縮合体の塩の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1～7の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】(D) リン化合物が、リン酸または亜リン酸のエステル誘導体の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1～7の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】(D) リン化合物が、ホスホン酸誘導体またはホスフィン酸誘導体である請求項1～7の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】(D) リン化合物が、下記一般式 (V) または (VI) で表されるリン化合物である請求項1～6の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【化3】

※12の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項14】更に、難燃剤を配合した請求項1～13の何れか1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熔融熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂を成分としたポリマ

ーアロイは、優れた機械的性質、電気的性質、その他物理的・化学的特性を有し、エンジニアリングプラスチックとして各種工業分野において幅広く利用されている。しかしながら、このポリマーアロイは、押出・成形等の加工時にエステル交換反応によると推察される熱安定性の低下が進行し、その結果として、加工特性、物性、化学特性等の材料特性が著しく悪化することが知られており、熔融熱安定性の改善が強く要求されている。この熔融熱安定性の低下の改善は、非強化系材料は勿論のこと、ガラス等の無機系充填剤を配合した複合材料あるいは難燃剤を配合した難燃材料で強く要求されている。この熔融熱安定性改善の要求に応えるために、従来よりポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂を成分としてなるポリマーアロイに亜リン酸エステルを添加する方法 (J. Devaux et al., J. Polymer Science Polymer Physics Edition, Vol. 20, 1875(1982)) あるいはホウ酸を添加する方法 (特開平7-292213号公報) が提案されているが、これらの方法では熔融熱安定性は幾分か改善されるものの、いまだ改善効果は十分でなかった。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者は、熱安定性、特に熔融熱安定性に優れたポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物を得るために鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達した。即ち本発明は、

(A) ポリエステル樹脂 1~99重量部と

(B) ポリカーボネート樹脂 1~99重量部との合計 100重量部に対し

(C) ホウ素化合物 0.001~10重量部

(D) リン化合物 0.001~10重量部を配合してなる、優れた熔融熱安定性を有する樹脂組成物に係わるものである。特に、本発明の特徴は、ホウ素化合物とリン化合物を併用することにより、各々の単独配合では得られない、顕著な相乗効果が熔融熱安定性に発現することにある。

【0004】

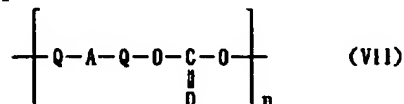
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いられる(A) ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物とジヒドロキシ化合物との重縮合、オキシカルボン酸化合物の重縮合あるいはこれら3成分混合物の重縮合等によって得られるポリエステルであり、ホモポリエステル、コポリエステルの何れに対しても本発明の効果がある。ここで用いられるジカルボン酸化合物の例を示せば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエタレンジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸の如き公知のジカルボン酸化合物およびこれらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体等である。また、これらのジカルボン酸化合物は、エステル形

成可能な誘導体、例えばジメチルエステルの如き低級アルコールエステルの形で使用することも可能である。本発明においては、上記の如き化合物の1種または2種以上が使用される。次にジヒドロキシ化合物の例を示せば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ハイドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ジエトキシ化ビスフェノールAの如きジヒドロキシ化合物およびこれらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体等であり、1種または2種以上を混合使用することが出来る。また、オキシカルボン酸の例を示せば、オキシ安息香酸、オキシナフトエ酸、ジフェニレンオキシカルボン酸等のオキシカルボン酸およびこれらのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体等が挙げられる。また、これら化合物のエステル形成可能な誘導体も使用できる。本発明においては、これら化合物の1種または2種以上が用いられる。本発明では、上記の如き化合物をモノマー成分として、重縮合により生成する熱可塑性ポリエステルは何れも使用することができ、単独で、または2種以上混合して使用されるが、好ましくは、半芳香族ポリエステルが用いられる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ビスフェノールAとベンゼンジカルボン酸からなるポリアリレート、またはイソフタル酸変性ポリブチレンテレフタレートが挙げられる。特に、ポリブチレンテレフタレートまたはイソフタル酸変性ポリブチレンテレフタレートにおいて、本発明の熔融熱安定性の改善効果が顕著である。

【0005】本発明に用いられる(B) ポリカーボネート樹脂は、一般式(VII)の繰返し単位を有する、二価フェノール類、ホスゲンあるいは炭酸ジエステルを用いて製造されるホモあるいはコポリマーである。

【0006】

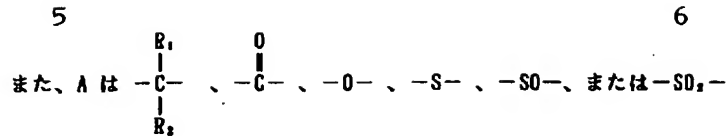
【化5】



【0007】(ここで式(VII)中、Qはナフチレン、フェニレン、ハロゲン置換フェニレン、またはアルキレン基置換フェニレンの如く、芳香族基から選ばれる。

【0008】

【化6】



から選ばれる。

【0009】ここで、 R_1 と R_2 は、H、炭化水素基、あるいは隣接炭素原子と共にシクロアルカン基を形成している基から選ばれる。）

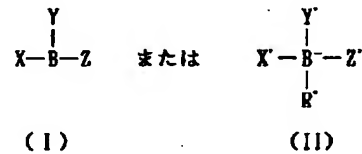
具体的には、1種以上のビスフェノール化合物と、ホスゲンまたは炭酸ジエステルを反応させることによって製造されるポリカーボネート系重合体である。ビスフェノール化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)3-メチルブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジベンジルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、2,2,2',2'-テトラヒドロ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビー〔1H-インデン〕-6,6'-ジオール等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルケトン等のジヒドロキシアリールケトン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシアリールスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシアリールスルホン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシアリールスルホキシド類等が挙げられ

*る。特にこれらの中では、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、即ちビスフェノールAが好ましい。また、炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等が挙げられる。特にこれらの中では、ジフェニルカーボネートが好ましい。本発明において、(A)成分と(B)成分の比率〔(A)/(B)〕は、1/99~99/1の範囲である。比率がこの範囲を外れるとアロイとしての効果が発現しない。

【0010】本発明の熱可塑性樹脂組成物に必須成分の一つとして用いられる(C)ホウ素化合物は、下記一般式(I)または(II)で示されるホウ素化合物、またはそれらの縮合体あるいは塩の中から選ばれた無機と有機ホウ素化合物が含まれる。

【0011】

【化7】



【0012】(但し、式(I)および(II)中、X、Y、Z および R' 、 X' 、 Y' 、 Z' は、 $-OR$ または1価の有機基である。ここでRは、H または1価の有機基である。X、Y、Z および R' 、 X' 、 Y' 、 Z' のうちの各々が同一であっても相異なってもよい、またこれらの2つ以上が連結して環を形成してもよい。)

無機ホウ素化合物としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等のホウ酸化合物、二酸化二ホウ素、三酸化二ホウ素、三酸化四ホウ素、五酸化四ホウ素等の酸化ホウ素、ホウ酸のアンモニウム塩、ホウ酸のアルカリ金属塩(メタホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム等)あるいはアルカリ土類金属塩(ホウ酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、オルトホウ酸マグネシウム、オルトホウ酸バリウム等)等が挙げられる。これらの中でも、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、酸化ホウ素は効果が高く、好ましく用いられ、且つこれらのホウ酸化合物は市販品を用いることが出来る。有機ホウ素化合物としては、ボロキシン、フェニルホウ酸、ジフェニルホウ酸、またはホウ酸とアルコール化合物あるいはフェノール化合物とのホウ酸エステル化合物等が挙げられる。例えば、C1~

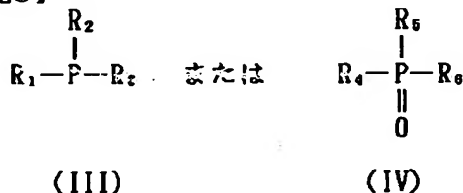
7

C₂₀ の脂肪族モノアルコール、多価アルコール（エチレングリコール、テトラブチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールなど）、フェノール化合物（フェノール、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、クレゾールなど）とのホウ酸モノ、ジ、トリあるいはテトラエステル化合物やそれらの混合物、さらにはそれらの金属塩が挙げられる。これらの中でも、ポロキシシンまたはフェニルホウ酸は効果が高く、好ましく用いられる。また、使用されるホウ素化合物の粒径は、特に制限はないが、酸化ホウ素、ホウ酸塩の場合は、粒子系が小さい方が効果に優れ、10 μ m 以下のものが好ましく用いられる。本発明においては、上記の如き(C) ホウ素化合物の配合量は、(A) 成分と(B)成分との合計 100重量部に対し 0.001~10重量部、特に好ましくは 0.005~5重量部である。この様に、少量の配合により、顕著な溶融熱安定性の改善効果がリン化合物との併用により発現する。添加量が 0.001重量部未満では本発明の企図する熱安定性の改善効果が乏しく、10重量部を越えると過剰なホウ素化合物が材料物性を低下させる。

【0013】本発明の熱可塑性樹脂組成物にもう一つの必須成分として用いられる(D) リン化合物は、下記一般式(III)または(IV)で示されるリン化合物、またはそれらの縮合体あるいは塩の中から選ばれた無機と有機リン化合物が含まれる。

【0014】

【化8】



【0015】(但し、式(III) および (IV) 中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は、H、-OR または 1 価の有機基である。ここで R は、H または 1 価の有機基である。また、R₁、R₂、R₃あるいはR₄、R₅、R₆のうちの各々が同一であっても相異なっているもよい、またこれらの2つ以上が連結して環を形成してもよい。)

無機リン化合物としては、リン酸あるいは亜リン酸のようなオルト体は勿論のこと、ピロリン酸、ピロ亜リン酸、メタリン酸、トリメタリン酸、あるいはポリリン酸の如く縮合体、およびそれらの塩が含まれる。塩としては、アンモニウム塩、またはリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、マンガン塩、鉄塩、ニッケル塩、亜鉛塩、銀塩、アルミニウム塩、錫塩等の金属塩が挙げられる。例えば、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸アンモニウム、亜リン酸二水素アンモニウム、亜リン酸水素アンモニウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素

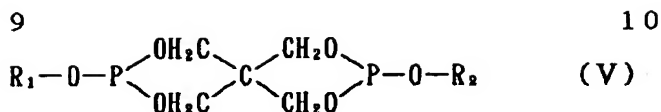
8

二ナトリウム、リン酸ナトリウム、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、ピロリン酸二水素二ナトリウム、ピロリン酸四ナトリウム、ピロリン酸カルシウム、メタリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム等が挙げられる。有機リン化合物として、リン酸あるいは亜リン酸の置換アンモニウム塩や置換ホスホニウム塩の如く、有機リン酸あるいは亜リン酸塩が挙げられる。例えば、リン酸二水素テトラブチルアンモニウム、亜リン酸二水素テトラブチルアンモニウム、リン酸二水素テトラフェニルアンモニウム、亜リン酸二水素テトラフェニルアンモニウム、リン酸二水素テトラブチルホスホニウム、亜リン酸二水素テトラブチルホスホニウム、リン酸二水素テトラフェニルホスホニウム、亜リン酸二水素テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。さらに、有機リン化合物として、リン酸または亜リン酸のアルコール化合物あるいはフェノール化合物とのエステル化合物が挙げられる。例えば、リン酸トリメチル、リン酸メチルジエチル、リン酸ジエチル、リン酸トリエチル、リン酸ジブチル、リン酸トリブチル、リン酸トリデシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリベンジル等のリン酸エステル化合物、亜リン酸ジメチル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸ジイソオクチル、亜リン酸トリデシル、亜リン酸トリラウリル、亜リン酸フェニルジイソデシル、亜リン酸ジフェニルイソオクチル、亜リン酸ジフェニルイソデシル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリベンジル、亜リン酸トリシクロヘキシル、亜リン酸フェニルネオペンチルグリコール等の亜リン酸エステル化合物が挙げられる。また、ホスホン酸誘導体またはホスフィン酸誘導体も好ましい有機リン化合物として含まれる。例えば、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、ブチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフォネートジエチルエステル等のホスホン酸化合物、ジメチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、ブチルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸メチル等のホスフィン酸化合物が挙げられる。これらの中で特に、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフォネートジエチルエステルが市販工業品として入手でき、ホウ素化合物との併用により顕著な安定化効果が発現する。さらに、(D) リン化合物として、下記一般式(V)または(VI)で表されるリン化合物も含まれる。

【0016】

【化9】

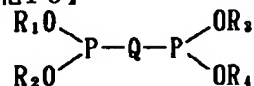
50



【0017】(但し、式中 R_1 、 R_2 は、H または1価の有機基であり、各々が同一であっても相異なってもよい。)

【0018】

【化10】



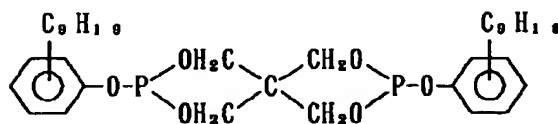
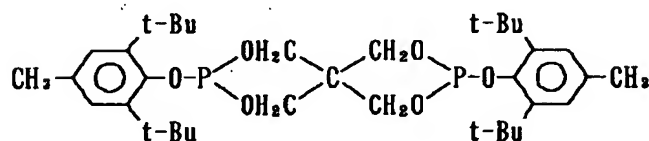
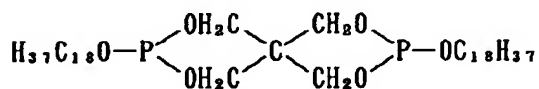
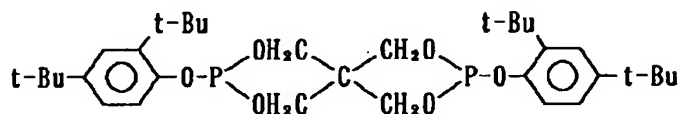
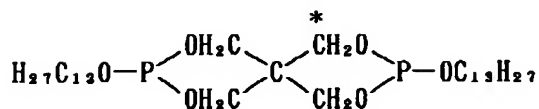
(VI)

*【0019】(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、H または1価の有機基から選ばれる基であり、各々が同一であっても相異なってもよい。また、Q は2価の有機基である。)

(V) 式に含まれる化合物として、下記に示す化合物が挙げられる。

【0020】

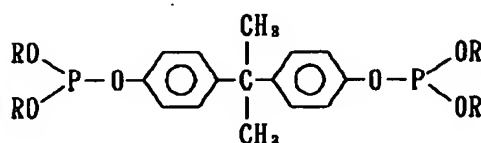
【化11】



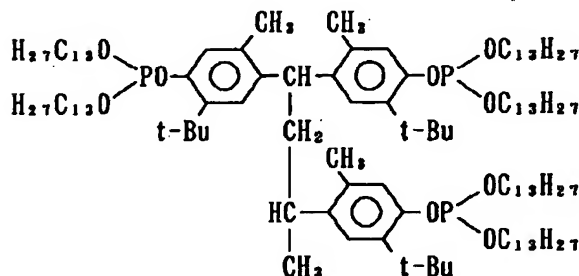
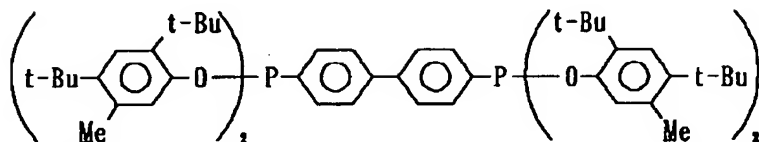
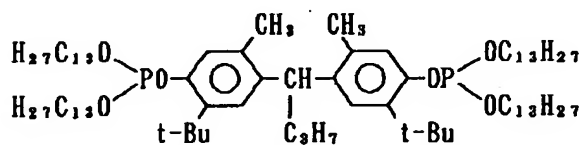
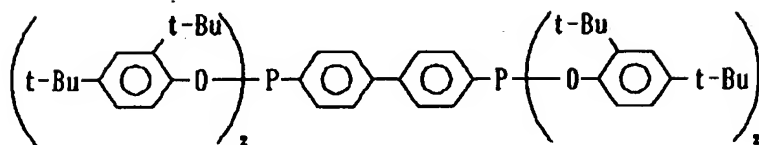
【0021】また、(VI) 式に含まれる化合物として、
下記に示す化合物が挙げられる。

*【0022】

※40 【化12】



R = C₁₂~C₁₅アルキル



【0023】これらの化合物は、市販工業品として入手でき、ホウ素化合物との併用により顕著な安定化効果が発現する。本発明においては、上記の如き(D) 特定のリン化合物の配合量は(A) 成分と(B) 成分との合計 100重量部に対し 0.001~10重量部、特に好ましくは 0.005~5重量部である。この様に、少量の配合により、顕著な溶融熱安定性の改善効果がホウ素化合物との併用により発現する。添加量が0.001 重量部未満では本発明の企図する溶融熱安定性の改善効果が乏しく、10重量部を越えると過剰なリン化合物が材料物性を低下させる。

【0024】本発明の効果は、無機質充填剤を含まない熱可塑性樹脂組成物の溶融熱安定性の改善に有効であるのは勿論のこと、一般の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂に添加される無機充填剤を添加して補強改善した組

成物、あるいは難燃剤、難燃助剤を配合し、難燃性を付与した組成物に対しても顕著な効果を示す。本発明の組成物に、使用目的に応じて配合される無機充填剤としては、各種の繊維状、粉粒状、板状の充填剤が挙げられる。例えば、繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化珪素繊維、カーボン繊維、ボロン繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属繊維等の無機質繊維状物質が挙げられる。一方、粉粒状充填剤としては、カーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ミルドファイバー、ガラスパルーン、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、ウォラ

ストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き硫酸塩、その他フェライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化ホウ素、各種金属粉末等が挙げられる。また、板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。これらの無機充填剤は1種または2種以上併用することが出来る。また、本発明に用いられる無機充填剤は、所望される物性によって公知の表面処理剤を併用することも可能である。例を示せば、エポキシ系化合物、

イソシアネート系化合物、チタネート系化合物、シラン系化合物等の官能性化合物である。これらの充填剤はあらかじめ表面処理を施して用いるか、または材料の調製の際、同時に添加しても良い。ここで、無機充填剤の配合量は組成物全量に対し、1～80重量%が好ましい。
【0025】本発明の組成物に、難燃性付与の目的に応じて配合される難燃剤としては、リン化合物、有機ハロゲン化合物、メラミン誘導体等の窒素含有化合物等が用いられる。これらの中でも、特に臭素化合物が好ましく使用される。例えば、デカブロモジフェニルオキサイド、臭素化シアヌル酸エステル化合物、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ビスフェノールA等から誘導されるポリカーボネートまたはエポキシ化合物の単量体やそれらの重合体の臭素化合物、ポリスチレンオリゴマーの臭素化合物、ペンタブロモポリベンジルアクリレート、臭素化ポリフェニレンオキシド等であり、これらの1種または2種以上混合使用される。また、難燃助剤としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、ハロゲン化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属酸化物や水酸化物等が用いられる。

【0026】さらに、本発明の組成物には、使用目的に応じて他の熱可塑性樹脂を混合したものも基体樹脂として使用でき、本発明の効果は発揮される。ここで熱可塑性樹脂組成物に混合される他の熱可塑性樹脂の例を示せば、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリル酸（またはそのエステル）共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリウレタン、フッ素樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリケトン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリブタジエン、ブチルゴム、シリコーン樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエーテル系熱可塑性エラストマー、ポリアク

リレートを主とするコアシェル型の多層グラフト共重合体等あるいはこれらの変性体である。これらの物質は必須成分ではないが、目的とする性質に応じて併用することができ、その種類、添加量は適宜選択することができる。

【0027】また、本発明の組成物には酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、染料、顔料を含む着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、耐熱性有機充填剤などの通常の添加剤を1種以上添加することもできる。

【0028】本発明の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられる公知の方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合した後、押出機により練り込み押出してペレットを調製する方法、一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法、成形機に各成分の1または2以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。また、本発明の必須成分であるホウ素化合物とリン化合物は、その全部または一部をポリエステル樹脂および/またはポリカーボネート樹脂の製造・加工工程中の任意の時期に加えることも可能である。

【0029】

【実施例】次に本発明を実施例及び比較例をもってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

<試料調製>

(1) 実施例1～20および比較例1～23

ポリエステル樹脂(A1またはA2)80重量部とポリカーボネート樹脂(B1)20重量部との合計100重量部に、表1に示す各種ホウ素化合物とリン化合物を所定重量部混合した後、30mmφ二軸押出機にて260℃で熔融混練してペレットを調製した。ついで、このペレットを用いて、以下の熔融熱安定性測定を行った。結果を表1に示す。また、リン化合物のみまたはホウ素化合物のみを配合し、同じ操作により比較試料を調製し、熔融熱安定性を評価した。比較試料の結果を表2に示す。

<熔融熱安定性測定>

A. 示差走査熱量分析装置(DSC: パーキンエルマー社製 DSC-7)により、ペレットより切り出したサンプル10mgを用いて、窒素フロー雰囲気下、下記条件にてヒートサイクル測定を行い、2回目の昇温走査での融点(Tm)を熔融熱安定性の指標とした。

〔DSCヒートサイクル測定条件〕

30℃→昇温(20℃/min)→260℃(20分保持)→降温(20℃/min)→100℃(1分保持)→昇温(20℃/min)→260℃

B. 熱重量分析装置(TGA: パーキンエルマー社製 TGA-7)により、ペレットより切り出したサンプル10mgを用いて、エアフロー雰囲気下、260℃で熔融加熱し、熔融時間5分～25分の間の20分間における重量減少率(ΔT)を測定し、熔融熱安定性の指標とした。

【0030】(2) 実施例21~30および比較例24~33
ポリエステル樹脂 (A1またはA2) 80重量部とポリカーボネート樹脂 (B1) 20重量部との合計 100重量部に、表3に示す各種ホウ素化合物とリン化合物を所定重量部混合した後、30mmφ二軸押出機にて 260℃で、所定重量部の無機充填剤をサイドフィードしながら溶融混練してペレットを調製した。ついで、上記と同じ手法によりペレットの溶融熱安定性の評価を行った。結果を表3に示す。また、リン化合物のみまたはホウ素化合物のみを配合し、同じ操作により比較試料を調製し、溶融熱安定性を評価した。比較試料の結果を表4に示す。

【0031】(3) 実施例31~40および比較例34~44
また、難燃系での効果を見るために、ポリエステル樹脂 (A1またはA2) 90重量部とポリカーボネート樹脂 (B1) 10重量部との合計 100重量部に、表5に示す各種難燃剤と難燃助剤を所定重量部、さらに各種ホウ酸化合物とリ*

*ン化合物を所定重量部混合した後、30mmφ二軸押出機にて 260℃で溶融混練してペレットを調製した。ついで、下記条件によるDSCヒートサイクル測定により、ペレットの溶融熱安定性の評価を行った。また、上記と同じ手法により熱重量減少率を測定し、ペレットの溶融熱安定性の評価を行った。結果を表5に示す。

〔DSCヒートサイクル測定条件〕

30℃→昇温 (20℃/min) → 260℃ (10分保持) → 降温 (20℃/min) → 100℃ (1分保持) → 昇温 (20℃/min) → 260℃

また、リン化合物のみまたはホウ素化合物のみを配合し、同じ操作により比較試料を調製し、溶融熱安定性を評価した。比較試料の結果を表6に示す。

【0032】

【表1】

	(C) ホウ素化合物 重量部	(D) リン化合物 重量部	融点 ℃	加熱重量減少率 %
実施例1	C2 0.05	D1 0.01	221.1	0.071
実施例2	C2 0.05	D2 0.01	221.1	0.075
実施例3	C2 0.05	D3 0.01	221.1	0.080
実施例4	C2 0.05	D4 0.01	222.0	0.069
実施例5	C1 0.2	D5 0.05	221.9	0.071
実施例6	C1 0.2	D6 0.1	220.0	0.081
実施例7	C1 0.2	D7 0.2	221.2	0.094
実施例8	C1 0.2	D8 0.2	221.0	0.083
実施例9	C1 0.2	D9 0.2	221.1	0.068
実施例10	C2 0.1	D10 0.2	221.7	0.097
実施例11	C2 0.1	D6 0.1	222.0	0.079
実施例12	C2 0.1	D7 0.2	222.2	0.085
実施例13	C2 0.1	D9 0.2	222.2	0.070
実施例14	C3 0.2	D4 0.01	221.2	0.089
実施例15	C4 0.2	D3 0.01	220.9	0.102
実施例16	C5 0.2	D7 0.2	222.3	0.099
実施例17	C6 0.2	D9 0.2	221.5	0.088
実施例18	C1 0.2	D6 0.2	204.5	0.124
実施例19	C1 0.2	D7 0.2	204.3	0.121
実施例20	C2 0.05	D9 0.2	204.1	0.135

注) 実施例1~17は熱可塑性樹脂として、A1を使用した。

実施例18~20は熱可塑性樹脂として、A2を使用した。

【0033】

※40※【表2】

17

18

	(C) ホウ素化合物 重量部		(D) リン化合物 重量部		融 点 ℃	加熱重量減 少率 %
比較例1	—	—	—	—	203.0	0.248
比較例2	—	—	D1	0.01	215.3	0.135
比較例3	—	—	D2	0.01	216.3	0.143
比較例4	—	—	D3	0.01	215.6	0.142
比較例5	—	—	D4	0.01	216.4	0.133
比較例6	—	—	D5	0.05	211.3	0.149
比較例7	—	—	D6	0.1	216.2	0.151
比較例8	—	—	D7	0.2	202.5	0.168
比較例9	—	—	D8	0.2	203.3	0.162
比較例10	—	—	D9	0.2	216.6	0.144
比較例11	—	—	D10	0.2	202.5	0.188
比較例12	C1	0.2	—	—	206.4	0.145
比較例13	C2	0.1	—	—	206.8	0.140
比較例14	C3	0.2	—	—	203.9	0.201
比較例15	C4	0.2	—	—	203.5	0.196
比較例16	C5	0.2	—	—	203.7	0.182
比較例17	C6	0.2	—	—	204.1	0.147
比較例18	—	—	—	—	183.0	0.305
比較例19	C1	0.2	—	—	185.5	0.214
比較例20	C2	0.05	—	—	186.0	0.235
比較例21	—	—	D6	0.1	188.9	0.251
比較例22	—	—	D7	0.2	183.3	0.241
比較例23	—	—	D9	0.2	189.3	0.237

注) 比較例1～17は熱可塑性樹脂として、A1を使用した。

比較例18～23は熱可塑性樹脂として、A2を使用した。

【0034】

* * 【表3】

	(C) ホウ素化合物 重量部		(D) リン化合物 重量部		(E) 無機充填剤 重量部		融 点 ℃	加熱重量減 少率 %
実施例21	C2	0.05	D3	0.01	E1	40	224.1	0.051
実施例22	C2	0.05	D4	0.01	E1	40	224.2	0.049
実施例23	C1	0.2	D6	0.1	E1	40	223.9	0.059
実施例24	C1	0.2	D7	0.2	E1/E2	20/20	224.3	0.067
実施例25	C1	0.2	D9	0.1	E1/E3	20/20	224.2	0.052
実施例26	C2	0.1	D6	0.2	E4	40	224.4	0.058
実施例27	C2	0.1	D10	0.2	E4	40	223.8	0.068
実施例28	C1	0.2	D6	0.1	E1	40	205.1	0.088
実施例29	C1	0.2	D7	0.2	E1	40	205.6	0.087
実施例30	C2	0.1	D9	0.2	E1	40	205.3	0.091

注) 実施例21～27は熱可塑性樹脂として、A1を使用した。

実施例28～30は熱可塑性樹脂として、A2を使用した。

【0035】

* * 【表4】

19

20

	(C) ホウ素化合物 重量部	(D) リン化合物 重量部	(E) 無機充填剤 重量部	融点 ℃	加熱重量減少率 %
比較例24	—	—	E1 40	186.1	0.188
比較例25	—	D6 0.1	E1 40	188.2	0.156
比較例26	—	D7 0.2	E1/E2 20/20	187.9	0.167
比較例27	—	D9 0.1	E1/E3 20/20	185.3	0.151
比較例28	C1 0.2	—	E1/E3 20/20	205.2	0.113
比較例29	C2 0.1	—	E4 40	203.4	0.106
比較例30	—	—	E4 40	175.8	0.223
比較例31	—	D7 0.1	E1 40	174.1	0.192
比較例32	C1 0.2	—	E1 40	180.6	0.151
比較例33	C2 0.1	—	E1 40	179.2	0.149

注) 比較例24～29は熱可塑性樹脂として、A1を使用した。

比較例30～33は熱可塑性樹脂として、A2を使用した。

【0036】

* * 【表5】

	(C) ホウ素化合物 重量部	(D) リン化合物 重量部	(F) 難燃剤 重量部	(G) 難燃助剤 重量部	融点 ℃	加熱重量減少率 %
実施例31	C2 0.05	D3 0.01	F1 14	G1 5	221.3	0.174
実施例32	C2 0.05	D4 0.01	F2 25	G1 7	219.5	0.163
実施例33	C1 0.2	D6 0.1	F3 22	G1 6	220.5	0.181
実施例34	C1 0.2	D7 0.2	F4 17	G1 6	220.7	0.220
実施例35	C1 0.2	D9 0.2	F4 17	G1 6	220.1	0.159
実施例36	C1 0.2	D10 0.2	F5 17	G1 8	218.1	0.172
実施例37	C2 0.1	D6 0.2	F5 17	G1 8	218.8	0.196
実施例38	C2 0.1	D9 0.2	F4 17	G1 8	218.2	0.165
実施例39	C6 0.2	D9 0.2	F4 17	G2 8	219.6	0.203
実施例40	C1 0.2	D9 0.2	F5 17	G1 8	203.7	0.225

注) 実施例31～39は熱可塑性樹脂として、A1を使用した。

実施例40は熱可塑性樹脂として、A2を使用した。

【0037】

※ ※ 【表6】

	(C) ホウ素化合物 重量部	(D) リン化合物 重量部	(F) 難燃剤 重量部	(G) 難燃助剤 重量部	融点 ℃	加熱重量減少率 %
比較例34	—	—	F1 14	G1 5	204.3	0.842
比較例35	—	D4 0.01	F2 25	G1 7	203.7	0.583
比較例36	—	D6 0.1	F3 22	G1 6	203.5	0.650
比較例37	—	D7 0.2	F4 17	G1 6	202.7	0.731
比較例38	—	D9 0.2	F4 17	G1 6	200.1	0.624
比較例39	C1 0.2	—	F5 17	G1 8	210.1	0.294
比較例40	C2 0.1	—	F4 17	G1 8	210.8	0.290
比較例41	C6 0.2	—	F4 17	G2 8	210.2	0.409
比較例42	—	—	F5 17	G1 8	189.6	1.13
比較例43	—	D9 0.2	F5 17	G1 8	187.7	0.857
比較例44	C1 0.2	—	F5 17	G1 8	191.5	0.425

注) 比較例34～41は熱可塑性樹脂として、A1を使用した。

比較例42～44は熱可塑性樹脂として、A2を使用した。

【0038】注)

(A) ポリエステル樹脂

★A1: ポリブチレンテレフタレート樹脂

★50 A2: 12.5mol%イソフタル酸変性ポリブチレンテレフタ

レート樹脂

(B) ポリカーボネート樹脂

B1: ポリカーボネート樹脂 (帝人化成 パンライト L 1225)

(C) ホウ素化合物

C1: オルトホウ酸

C2: 三酸化二ホウ素

C3: 四ホウ酸ナトリウム

C4: ホウ酸トリブチル

C5: トリメトキシボロキシン $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}_2\text{O}_3$

C6: フェニルホウ酸

* (D) リン化合物

D1: リン酸

D2: メタリン酸 (67wt%のメタリン酸ナトリウムを含む)

D3: ピロリン酸

D4: 亜リン酸

D5: 亜リン酸二水素ナトリウム

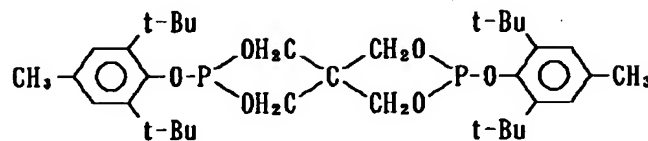
D6: 亜リン酸トリデシル

【0039】

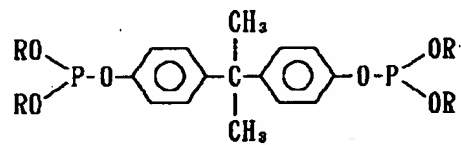
10 【化13】

*

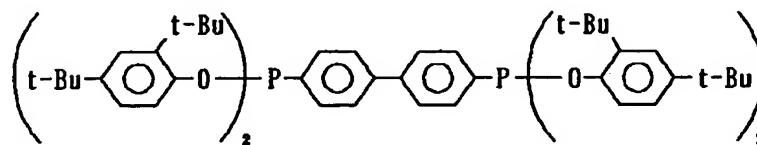
D7: アデカアークス社製 MARK PEP 36



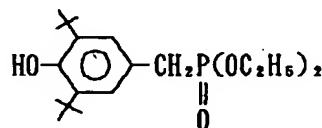
D8: アデカアークス社製 MARK 1500

R = C₁₂ ~ C₁₆ アルキル

D9: チバガイギー社製 イルガフォス P-EPQFF



D10: チバガイギー社製 イルガノックス 1222



【0040】(E) 無機充填剤

E1: ガラス繊維 (エポキシ系集束剤)

E2: ガラスフレーク (Eガラス)

E3: ミルドファイバー

※E4: ガラスビーズ

(F) 難燃剤

F1: デカブロモジフェニルオキシサイド

※50 F2: 臭素化エポキシ樹脂

F3: 臭素化ポリカーボネート
 F4: エチレンビステトラブロモフタルイミド
 F5: ペンタブロモポリベンジルアクリレート
 (G) 難燃助剤
 G1: 三酸化アンチモン
 G2: アンチモン酸ソーダ
 【0041】

【発明の効果】以上の説明、並びに実施例にて本発明の効果は明らかな如く、(A) ポリエステル樹脂と(B) ポリカーボネート樹脂とのポリマーアロイに、(C) ホウ素化合物と(D) リン化合物を併用して配合することにより、溶融熱安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08K 5/524	KKD		C08K 5/524	KKD
5/55	KKE		5/55	KKE
7/14	KKF		7/14	KKF
C08L 69/00	LPR		C08L 69/00	LPR